

Strukturell unterschiedliche Metallamide (Li, Cu, Ag, Cd) mit dem Chelatliganden $[t\text{Bu}-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{N}-t\text{Bu}]^{2-}$ \star

Michael Veith* und Karl Ludwig Woll

Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes,
Postfach 1150, 66041 Saarbrücken

Eingegangen am 24. Mai 1993

Key Words: Silazane, phenoxy- / Metal amides (Li, Cu, Ag, Cd) / Metal-metal interactions

Structurally Different Metal Amides (Li, Cu, Ag, Cd) with the Chelating Ligand $[t\text{Bu}-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{N}-t\text{Bu}]^{2-}$ \star

The amino hydrogen atoms in the silylamine $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiN}(\text{H})t\text{Bu})_2$ (**1**) can be replaced by monovalent (Li, Cu, Ag) or divalent (Cd) metallic elements. Whereas the lithium compound is obtained as an ether adduct, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiN}t\text{Bu})_2]\text{Li}_2 \cdot 2 \text{OEt}_2$ (**2**), the copper and silver compounds are solvens-free. The latter two form similar dimers comprising four metal atoms: $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiN}t\text{Bu})_2]_2\text{Cu}_4$ (**3**) and $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiN}t\text{Bu})_2]_2\text{Ag}_4$ (**4**). The cadmium compound is also a dimer with two ligands and two cadmium

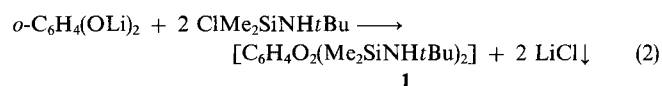
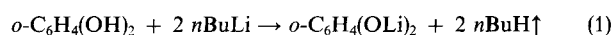
atoms making up the molecule, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiN}t\text{Bu})_2]_2\text{Cd}_2$ (**5**). X-ray structure analyses reveal that in all compounds the metallic elements are highly coordinated by N and O interactions, with coordination numbers of 4 (**2**, **3**, **4**) and 5 (**5**). The oxygen contacts are quite long ranging from 260 to 301 pm. In the Cu and Ag compounds quadratic planar arrangements at the metals are found (bridged by nitrogen) with distances Cu–Cu 262.6(2)–270.1(2) and Ag–Ag 291.7(1)–301.8(2) pm.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen in cyclischen Metallamiden von Haupt-^[1,2] und Nebengruppenmetallen^[3] interessierte uns die Synthese eines Phenoxy-Silazanliganden mit starkem Chelateffekt. Ähnlich wie in makrocyclischen Systemen (z.B. Porphyrin) sollte der Ligand in definitiver Geometrie Metallatome intramolekular absättigen können. Metallhaltige Makrocyclen gewinnen als Ausgangsverbindungen zum Aufbau molekularer und makromolekularer Substanzen mit „metallischen“ elektrischen Eigenschaften, sog. molekularen Metallen, zunehmend an Interesse^[4]. Darüber hinaus verfügen zahlreiche Metallacyclen über potentielle katalytische Fähigkeiten^[5].

Durch Charakterisierung der von uns synthetisierten Metallacyclen mittels Röntgenstrukturanalyse sollte eine genaue Einsicht in den strukturellen Aufbau dieser anorganischen Ringsysteme ermöglicht werden. Wir berichten an dieser Stelle speziell über die Bildung mehrkerniger, monomerer (Li) bzw. dimerer Metallacyclen der Münzmetalle Kupfer und Silber und des Cadmiums. Ähnliche Verbindungen mit $[\text{O}(\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})_2]^{2-}$ als Ligand sind im Falle des Kupfers und anderer Nebengruppenmetalle von Roesky et al. vor kurzem beschrieben worden^[6].

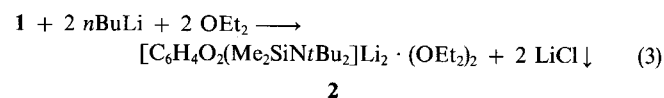
Synthesen und Eigenschaften

Das Silazan **1** läßt sich über eine Lithiumchlorid-Eliminierung aus dem in situ dargestellten Dilithiumsalz des 1,2-Dihydroxybenzols und dem Chlorsilan $\text{ClMe}_2\text{SiNH}t\text{Bu}$ ^[7] in Ausbeuten von 81% gemäß Gl. (1) und (2) darstellen.



1 wird durch Destillation in reiner Form als farblose Flüssigkeit isoliert. Im ¹H-NMR-Spektrum ist, neben einem Multiplett der Phenylwasserstoffe, je ein Signal für die *tert*-Butyl- und Dimethylsilylgruppen enthalten. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum findet man nur jeweils ein Resonanzsignal für die unterschiedlich gebundenen C-Atome. Die ¹⁵N- und ²⁹Si-NMR-Spektren zeigen je ein Singulett.

Das Siloxan **1** reagiert mit *n*-Butyllithium bei -78°C zum Dilithiumderivat. Führt man die Deprotonierung in Diethylether durch, so liegt das Reaktionsprodukt als Lithium-Ether-Addukt **2** vor [Gl. (3)].



2 wird durch Kristallisation in einer Ausbeute von 84% erhalten und bildet farblose, in Diethylether und Tetrahydrofuran gut lösliche Kristalle, die ab 40°C unter Etherabgabe schmelzen.

Wie das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt, erreichen die Lithiumatome durch intramolekulare Koordination mit den Sauerstoffatomen des Liganden und Addition jeweils eines Solvensmoleküls pro Metallatom die Koordinationszahl 4. Durch die abgesättigte Koordinationssphäre an den Lithiumatomen bildet **2** auch im Kristall keine Assoziat (siehe Abb. 1, Einzelheiten zur Strukturbestimmung im experimentellen Teil). In der Kristallstruktur findet man zwei unabhängige, jedoch strukturell sehr ähnliche Moleküle, wovon eines in Abb. 1 wiedergegeben ist.

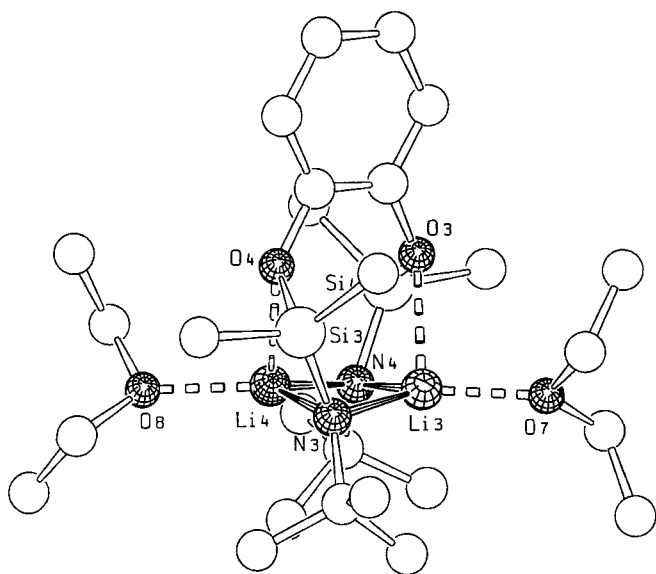
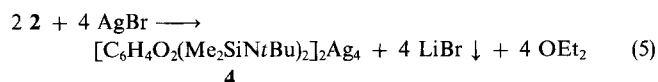
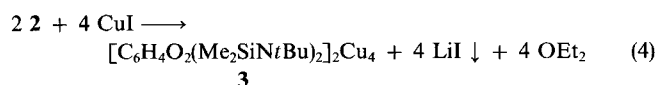


Abb. 1. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von Verbindung **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] in Molekül **2**: Li(3)–Li(4) 243(3), Li(3)–O(7) 198(3), Li(3)–O(3) 223(2), Li(4)–O(4) 232(2), Li(4)–O(8) 204(3), N(3)–Li(3) 207(2), N(3)–Li(4) 209(2), N(4)–Li(3) 211(2), N(4)–Li(4) 202(2); Molekül **1**: Li(1)–Li(2) 239(2), Li(1)–O(5) 199(2), Li(1)–O(2) 242(2), Li(2)–O(6) 204(2), Li(2)–O(1) 221(2), Li(1)–N(1) 205(2), Li(1)–N(2) 206(2), Li(2)–N(1) 205(2), Li(2)–N(2) 205(2)

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** besteht, neben einem Multiplett der Phenylprotonen und einem Quartett bzw. Triplet des koordinierten Diethylethers, aus je einem Resonanzsignal für die Wasserstoffatome der *tert*-Butyl- und Dimethylsilylgruppen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man für unterschiedlich gebundene C-Atome jeweils nur ein Signal. Ein ^{15}N -Kernresonanzspektrum konnte nicht erhalten werden, während man im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Singulett findet.

Wird eine Lösung der Dilithiumverbindung **2** bei Raumtemperatur in situ mit einer Suspension aus Kupfer(I)-iodid oder Silber(I)-bromid in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1:2 unter Lichtausschluß umgesetzt, so erhält man die Mehrkernverbindungen **3** und **4** als farblose, kristalline Feststoffe [Gl. (4) und (5)].

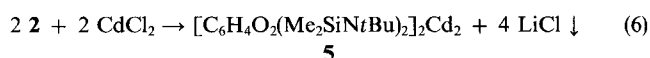


Nach Umkristallisation aus Benzol betragen die Ausbeuten an **3** und **4** 62 bzw. 58%. Beide Substanzen reagieren mit Licht unter Reduktion des Metallzentrums zum Element. Sie schmelzen ab Temperaturen von 248–250 °C (**3**) bzw. 176–178 °C (**4**) unter Zersetzung. Die Silberverbindung besitzt damit im Vergleich zu dem intramolekular nicht koordinativ abgesättigten Silbersilylamid $[\text{AgN}(\text{SiMe}_3)_2]_4$, das als explosiv beschrieben wird, eine erhöhte Thermostabilität^[8].

Die ^1H -Kernresonanzspektren von **3** und **4** sind in Bezug auf Signalmuster und Integrationsverhältnisse identisch und zeigen, im Unterschied zu dem Spektrum von **2**, aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung zwei Signale für die Dimethylsilylgruppen. Die Aufspaltung des Signals steht im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen und wird für die entsprechenden ^{13}C -Resonanzen auch in den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet.

Die ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Spektren von **3** zeigen ein Singulett. Aufgrund zu geringer Löslichkeit der Silberverbindung **4** konnte kein ^{15}N -Signal erhalten werden. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **4** besteht aus zwei Dubletts (die ^{29}Si - $^{107/109}\text{Ag}$ -Kopplungen sind nicht aufgelöst), was mit Kopplungen der ^{29}Si -Kerne mit den $^{107/109}\text{Ag}$ -Kernen auf zwei unterschiedlichen Lagen (wie in der Kristallstruktur) erklärbar ist.

Analog zu den Synthesen der Münzmetallverbindungen ergibt die Reaktion von **2** mit Cadmium(II)-chlorid nach Gl. (6) die Cadmiumverbindung **5**.



5 bildet farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 230 °C (Zersetzung), die nach Umkristallisation aus Benzol in einer Ausbeute von 64% erhalten wurden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** besteht aus zwei Singulets, entsprechend chemisch gleichwertiger *tert*-Butyl- und Dimethylsilylgruppen und aus einem Multiplett der Phenylprotonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden für die *tert*-Butyl- und Dimethylsilyl-Substituenten auch keine Aufspaltungen beobachtet, wohl aber Kopplungen zu $^{111/113}\text{Cd}$ registriert. Ein Resonanzsignal zeigt das ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Spektrum. Die spektroskopischen Daten legen eine Bindungsfluktuation nahe und beweisen, daß die Molekülstruktur von **5** nicht wie im Kristall „eingefroren“ ist.

Strukturanalysen von **3**, **4** und **5**

Die monoklinen Elementarzellen der Metallacyklen **3** und **4** enthalten jeweils zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die im Fall von **3** mit ihrem Schwerpunkt ein Inversionszentrum der Raumgruppe einnehmen [Cu(1) und Cu(2)] oder mit Cu(3) und Cu(4) auf einer zweizähligen Achse liegen. Im Falle von **4** besitzen die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle jeweils $C_i(\bar{1})$ Symmetrie. Trotz der unterschiedlichen Punktsymmetrien unterscheiden sich die beiden Kupfer-Makrocyclen kaum voneinander, was zwangsläufig den Schluß nahelegt, daß sie von einer $C_{2h}(2/m)$ -Punktsymmetrie nur wenig abweichen. Auch den Silber enthaltenden Molekülen kommt im freien Zustand offenbar diese Punktsymmetrie zu. Aufgrund der Symmetrieelemente besitzen $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiNtBu})_2]_2\text{Cu}_4$ (**3**) und $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiNtBu})_2]_2\text{Ag}_4$ (**4**) quadratisch-planare Metallvierringe mit verbrückenden Stickstoff-Donoren, wobei sämtliche Atome der M_4N_4 -Einheiten in einer Ebene liegen. Durch die Überbrückung der M_4N_4 -Achtringe mit den Brenzcatechinresten der Liganden, die sich in *trans*-Anordnung zur Metall-Stickstoff-Ebene befinden, ergeben sich tri-

cyclische Molekülgerüste. Wegen des koordinativen Einflusses der Sauerstoff-Donoren des Brenzcatechin-Liganden erreichen die Metallatome die Koordinationszahl 4 (bzw. $2 + 2$, berücksichtigt man die etwas längeren O–M-Abstände).

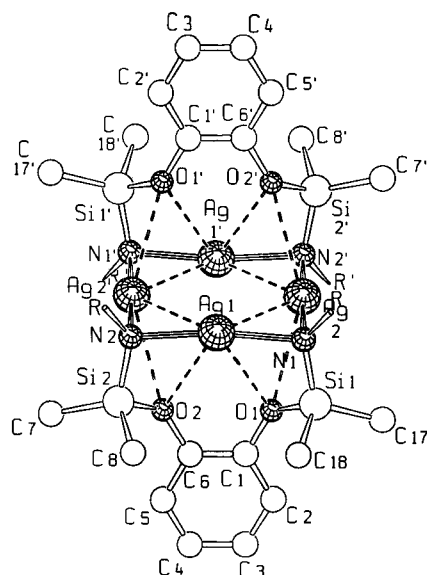


Abb. 2. Struktur eines der beiden Moleküle von **4** im Kristall. Die *tert*-Butylgruppen sind durch den Buchstaben R (Rest) ersetzt

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in den Verbindungen **3** und **4**. Symmetrieäquivalente Atome sind mit A gekennzeichnet

3		4	
Cu(1)–Cu(2)	270.1(2)	Ag(1)–Ag(2)	299.0(2)
Cu(1)–Cu(2A)	262.6(2)	Ag(1)–Ag(2A)	301.8(2)
Cu(1)–N(1)	192.4(5)	Ag(1)–N(1)	219.8(4)
Cu(2)–N(2)	193.1(5)	Ag(1)–N(2)	218.7(4)
Cu(1)–N(2A)	192.7(5)	Ag(2)–N(1)	214.5(4)
Cu(2)–N(1)	191.3(5)	Ag(2)–N(2A)	213.4(4)
Cu(1)–O(1)	295.5(5)	Ag(1)–O(1)	292.1(3)
Cu(1)–O(2)	285.7(5)	Ag(1)–O(2)	289.6(3)
Cu(2)–O(1)	289.5(3)	Ag(2)–O(1)	298.2(3)
Cu(2)–O(2)	293.0(4)	Ag(2)–O(2)	300.9(3)
Si(1)–O(1)	166.1(6)	Si(1)–O(1)	166.2(3)
Si(1)–N(1)	171.5(6)	Si(1)–N(1)	170.1(4)
Si(2)–O(2)	165.2(7)	Si(2)–O(2)	167.1(4)
Si(2)–N(2)	171.2(6)	Si(2)–N(2)	170.5(4)
Cu(1)–Cu(2)–Cu(1A)	90.3(1)	Ag(1)–Ag(2)–Ag(1A)	88.1(1)
Cu(1)–N(1)–Cu(2)	89.5(2)	Ag(1)–N(1)–Ag(2)	87.0(1)
Cu(2)–N(2)–Cu(1A)	85.8(2)	Ag(1)–N(2)–Ag(2A)	88.6(1)
N(1)–Cu(1)–N(2A)	175.0(2)	N(1)–Ag(1)–N(2)	172.7(1)
N(1)–Cu(2)–N(2)	177.2(2)	N(1)–Ag(2)–N(2A)	178.3(1)
Si(1)–O(1)–C(13)	132.7(5)	Si(1)–O(1)–C(1)	128.7(2)
Si(2)–O(2)–C(16)	134.9(5)	Si(2)–O(2)–C(6)	130.7(3)
N(1)–Si(1)–O(1)	100.8(3)	N(1)–Si(1)–O(1)	99.6(2)
N(2)–Si(2)–O(2)	100.4(3)	N(2)–Si(2)–O(2)	99.9(2)
Cu(1)–N(1)–Si(1)	104.9(2)	Ag(1)–N(1)–Si(1)	104.3(2)
Cu(2)–N(1)–Si(1)	107.7(3)	Ag(2)–N(1)–Si(1)	105.8(2)
Cu(1A)–N(2)–Si(2)	105.8(3)	Ag(1)–N(2)–Si(2)	103.4(2)
Cu(2)–N(2)–Si(2)	107.3(3)	Ag(2A)–N(2)–Si(2)	105.6(2)

In Abb. 2 ist die Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle der Silberverbindung **4** wiedergegeben, während Abstände und Winkel in Tab. 1 enthalten sind.

Das bestimmende Strukturelement des Moleküls ist die Ag_4N_4 -Ebene (ein kleineres Ag_4 -Quadrat ist in ein größeres N_4 -Quadrat gestellt) mit nahezu linear koordinierten Silberatomen [N–Ag–N-Winkel zwischen $172.7(1)$ und $178.3(1)^\circ$]. Eine ebenfalls quadratisch-planare Anordnung der Metalle tritt beispielsweise bei dem tetrameren Triazenido-Komplex $[\text{Ag}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$ auf. In dieser Verbindung existieren zu **4** vergleichbare Silber-Stickstoff-Winkel, aber etwas kürzere Metall-Metall-Abstände mit N–Ag–N = $175-178^\circ$ und Ag–Ag = $280-283$ pm^[9].

Die Ag–Ag-Abstände liegen mit $299.0(2)-301.8(2)$ [bzw. im zweiten unabhängigen Molekül $291.7(2)-301.0(2)$ pm] über der oberen Grenze von Silber-Silber-Kontakten in mehrkernigen Silber(I)-Verbindungen, für die Bindungslängen bis ca. 290 pm diskutiert werden^[10], jedoch sind die Ag-Atome aufeinander zu orientiert (die Abweichung von der Linearität N–Ag–N erfolgt zur Ringmitte). Die relativ langen Ag–Ag-Abstände in **4** erklären sich aus der Tatsache, daß die Ag-Atome außergewöhnlich hohe Koordinationszahlen besitzen.

Während sich die Sauerstoffe O(2) und O(1) gegenüber Ag(1) in *cis*-Stellung befinden, ist das Silberatom Ag(2) von den Donoren in *trans*-Position umgeben. Aufgrund der relativ großen O–Ag-Bindungsabstände [$289.6(3)-300.9(3)$ pm] sind die koordinativen Wechselwirkungen zwischen

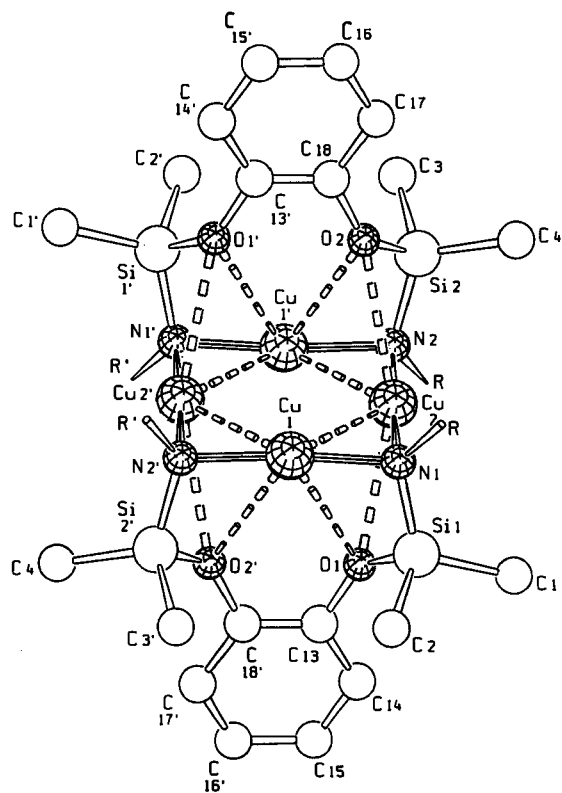


Abb. 3. Struktur eines Moleküls (Punktsymmetrie C_i) von **3** im Kristall. Die *tert*-Butylgruppen sind durch den Buchstaben R ersetzt

den Sauerstoffatomen der 1,2-Dioxyphenylgruppen und den Silberatomen als schwach einzustufen. Dafür sprechen u.a. die gegenüber niedrig koordinierten Ag–N-Verbindungen, wie z.B. Amidinato-Komplexe^[11,12], in denen das einwertige Silber seine typische Koordinationszahl 2 besitzt, kaum erhöhte Ag–N-Bindungslängen in **4** von 213.4(4)–219.8(4) pm. Die verbrückenden Stickstoffatome haben mit Ag–N–Ag-Winkeln zwischen 87.0(1) und 88.6(1)° und aufgeweiteten C–N–Si-Winkeln (um 124°) eine verzerrt tetraedrische Umgebung.

Im Vergleich zu **4** besitzt der polycyclische Käfig von **3** wegen des kleineren Atomradius des Kupfers geringere Abmessungen (siehe Abstände in Tab. 1). In Abb. 3 ist die Molekülstruktur des zentrosymmetrischen Isomers von $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiNtBu})_2]_2\text{Cu}_4$ (**3**) wiedergegeben [das Isomer mit der Punktsymmetrie $C_2(2)$ (Cu(3), Cu(4), Cu(5)) besitzt ganz ähnliche Abmessungen; die Pseudo-Spiegelebene teilt die Aromaten in zwei Teile]. Zur besseren Einsicht der Cu_4N_4 -Ebene sind die *tert*-Butylgruppen durch den Buchstaben R (Rest) ersetzt.

Deutlich ist die zu **4** analoge Bindung der Kupferatome unter Erhalt der nahezu linearen Koordination der Metalle mit N–Cu–N-Winkel zwischen 175.0(2) und 177.2(2)° zu erkennen.

Wie bei **4** erfolgt die Abweichung von der Linearität zur Molekülmitte hin. Die Kupfer-Kupfer-Kontakte mit 262.6(2)–270.1(2) pm und die Cu–N-Abstände zwischen 191.3(5) und 193.1(5) pm sind mit Strukturdaten des tetrameren Kupfersilylamids $[\text{CuN}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ vergleichbar, dessen Molekülstruktur ebenfalls eine Cu_4N_4 -Ebene aufweist. In $[\text{CuN}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ besitzt das Metall die Koordinationszahl 2, die Cu–Cu-Abstände betragen 268 und die Cu–N-Bindungslängen 191 pm^[13]. Die Stickstoffatome sind mit aufgeweiteten Si–N–C-Winkeln [121.0(4)–121.6(5)°] und spitzen Cu–N–Cu-Winkeln [85.8(2)–89.5(2)°] verzerrt tetraedrisch koordiniert. In gleicher Weise wie bei Verbindung **4** sprechen die langen Cu–O-Abstände (286–296 pm) für relativ schwache Metall-Sauerstoff-Wechselwirkungen.

Die Cadmiumverbindung **5** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem. Im Kristall (Abb. 4) verläuft eine zweizählige Achse senkrecht durch die Mitte des Cd_2N_2 -Vierrings [Punktsymmetrie $C_2(2)$]. Im Unterschied zu den Strukturen von **3** und **4** sind die verbrückenden Brenzcatechinreste *cis*-ständig zu der Cd_2N_2 -Ebene angeordnet.

Die Bildung von **5** kann man formal aus dem Zusammentreten monomerer Einheiten über die N(2)–Cd-Bindung beschreiben, was schließlich zum Vierring Cd_2N_2 führt. Der Unterschied in den beiden Cd–N(2)-Bindungslängen beträgt 10 pm. Das Cadmiumatom ist von den drei Stickstoffliganden in einer trigonal-planaren Anordnung umgeben mit einer Winkelsumme am Cadmium von 359.0°, wobei der N–Cd–N-Winkel im Vierring 96.9(2)° beträgt. Die Abstände zwischen den Cd-Atomen in der zentralen Cd_2N_2 -Einheit betragen 309.2(2) pm. Ein signifikanter Unterschied herrscht zwischen den endocyclischen Cd–N(2)-Abständen (Mittelwert 233.4 pm) und den exocyclischen Cd–N(1)-Bindungslängen von 213.7(7) pm, was mit den unterschiedlichen Koordinationszahlen an den N-Atomen korreliert. Die Me-

tall-Stickstoff-Abstände liegen deutlich über den Werten in der Gasphasenstruktur des niedrig koordinierten Cadmiumamids $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (203 pm)^[14]. Zu **5** vergleichbare Strukturparameter existieren beispielsweise in dem Heterometallamid $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{Cd}_2\text{Li}_2$ ^[15], in dem das Cadmium ebenfalls in einer trigonalen, leicht verzerrt planaren Umgebung vorliegt und einen Cd–Cd-Abstand von 309 pm erreicht. Die Cd–N-Bindungslängen in dieser Verbindung betragen 215–223 pm.

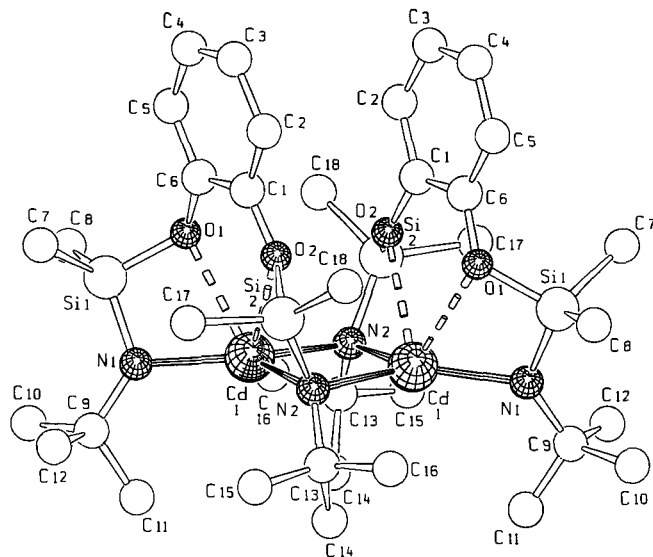


Abb. 4. Molekülstruktur von **5** im Kristall; Bindungslängen [pm]: Cd(1)–Cd(1A) 309.2(2), Cd(1)–N(1) 213.7(7), Cd(1)–N(2) 238.4(7), Cd(1)–N(2A) 228.4(7), Cd(1)–O(1) 260.1(6), Cd(1)–O(2) 260.7(7), Si(1)–N(1) 167.1(8), Si(1)–O(1) 168.6(7), Si(2)–N(2) 173.0(7), Si(2)–O(2) 166.9(7); Bindungswinkel [°]: N(1)–Cd(1)–N(2) 128.7(3), N(1)–Cd(1)–N(2A) 133.4(3), N(2)–Cd(1)–N(2A) 96.9(2), Cd(1)–N(2)–Cd(1A) 82.9(2), Si(1)–O(1)–C(6) 127.9(5), Si(2)–O(2)–C(1) 134.5(5), O(1)–Si(1)–N(1) 99.6(3), Si(1)–N(1)–Cd(1) 106.9(4), O(2)–Si(2)–N(2) 97.2(3), Si(2)–N(2)–Cd(1) 96.7(3), Si(2)–N(2)–Cd(1A) 117.6(3)

Während das λ^3 -Stickstoffatom mit einer Winkelsumme von 360.0° planare Umgebung besitzt, ist der vierbindige Stickstoff mit Winkeln von 82.9(2) (Cd–N(2)–Cd) bzw. 119.7(5)° [Si(2)–N(2)–C(13)] verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Cadmium-Sauerstoff-Wechselwirkungen liegen mit Abständen von 260.1(6)–260.7(7) pm im Bereich vergleichbarer koordinativer Bindungen des Cadmiums, wie z. B. im Bipyridinaddukt $\text{Cd}[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]_2 \cdot \text{bipy}$ ^[16]. Die Metall-Sauerstoff-Abstände sind deutlich kleiner als bei **3** und **4**, was man eventuell mit der höheren formalen Ladung des Metallatoms in **5** im Vergleich zu den Münzmetallderivaten erklären könnte.

Experimenteller Teil

Die durchgeführten Umsetzungen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in Hochvakuumapparaturen unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. – NMR: Lösemittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, Bruker 200-MHz-Multikern-Spektrometer, Standards SiMe_4 [^1H , ^{13}C , ^{29}Si (INEPT)], CH_3NO_2 [^{15}N (INEPT)]. – IR: Spektrophotometer 883 der Fa. Perkin Elmer. – C-, H-, N-Analysen: Fa. Beller, Göttingen. – Metallgehalte wurden – soweit ermittelt – durch

komplexometrische Titrations bestimmt. — Schmelzpunktbestimmungen erfolgten in abgeschmolzenen Glaskapillaren. — Sämtliche Ausgangsverbindungen wurden, soweit nicht anders angegeben, über den Chemikalienfachhandel bezogen.

An Einkristallen von **2**, **3**, **4** und **5** konnten Röntgenbeugungsdaten gewonnen werden. Die Strukturbestimmung erfolgte in allen Fällen über Patterson-Methoden. Die wichtigsten Kennzahlen zu den Kristallen und den Strukturbestimmungen von **3**, **4** und **5** sind in Tab. 2 zusammengefaßt^[17]. Bei der Strukturverfeinerung wurden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen in geometrisch sinnvoller Lage (Tetraeder-Geometrie) an die Kohlenstoffatome gebunden. Alle Rechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXTL 4.1.^[18], während für die graphische Darstellung der Moleküle das Programm SCHAKAL benutzt wurde^[19].

Tab. 2. Datensammlung und Kristalldaten der Verbindungen **3**, **4** und **5**

	3	4	5
Molekülformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4$	$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4$	$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4$
M	987.4	1164.7	958.1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c	Fddd
a [pm]	3455.6(17)	1510.1(8)	2204.2(11)
b [pm]	1743.7(9)	2199.7(13)	2938.1(17)
c [pm]	1634.2(8)	1477.6(8)	2961.6(15)
α [°]	90	90	90
β [°]	106.56(4)	91.02(4)	90
γ [°]	90	90	90
V [nm ³]	9.439(8)	4.908(5)	19.180(17)
Z	8	4	16
D_x [Mg m ⁻³]	1.39	1.57	1.32
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm ⁻¹]	1.92	1.71	1.02
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.4 x 0.4	0.2 x 0.4 x 0.5	0.3 x 0.5 x 0.5
Reflexanzahl: gemessen	7684	8687	5795
unabhängig	7410	7248	3766
beobachtet [$F > 2\sigma(F)$]	6010	6176	2894
Max. 2θ [°]	48	47	48
R	0.051	0.031	0.052
R_w	0.047	0.029	0.045
wR_2 (für alle Daten)	0.058	0.036	0.070
Anzahl der verfeinerten Parameter	531	506	245

1,2-Bis[*tert*-butylamino]dimethylsiloxy]benzol (1): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.04 g (9.4 mmol) Brenzcatechin in 25 ml Diethylether werden 7.6 ml (19.0 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Nachdem das Reaktionsgemisch innerhalb von 4 h Raumtemp. erreicht hat, setzt man 3.35 g (18.8 mmol) $\text{CIME}_2\text{SiNH}t\text{Bu}$ ^[7] zu und rührt weitere 4 h bei Raumtemp. Nach Abtrennen des Niederschlags und Abdestillieren der Lösemittel wird das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation ($96^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) in reiner Form gewonnen; Ausb. 2.8 g (81%), Sdp. $96^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. — IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3384\text{ cm}^{-1}$ (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.26$ [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.15 (s, 18H, *t*Bu), 6.8–7.5 (m, 4H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.1$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 33.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 49.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 121.6 (s, Aromaten-C), 121.9 (s, Aromaten-C), 147.5 (s, Aromaten-C). — $^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -309.1$ (s). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -7.2$ (s). — $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (368.6): ber. C 58.64, H 9.84, N 7.59; gef. C 58.58, H 9.79, N 7.50.

$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{Si}t\text{Bu})_2]\text{Li}_2 \cdot (\text{OEt})_2$ (**2**): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) des Liganden **1** in 20 ml Diethylether wird unter Rühren 3.4 ml (5.4 mmol) einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan getropft. Nach vollständiger Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf Raumtemp. auftauen und kondensiert das Lösemittel unter vermindertem

Druck ab, wobei die Dilithiumverbindung **2** in farblosen Kristallen zurückbleibt. Ausb. 1.2 g (84%), Schmp. 40°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.26$ [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, OCH_2CH_3), 1.39 (s, 18H, *t*Bu), 3.40 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 8H, OCH_2CH_3), 6.9–6.7 (m, 4H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.8$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 14.5 (s, OCH_2CH_3), 37.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 50.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 64.3 (s, OCH_2CH_3), 121.8 (s, Aromaten-C), 122.4 (s, Aromaten-C), 149.1 (s, Aromaten-C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.8$ (s). — Kristalldaten (-80°C): Kristallgröße $0.2 \times 0.2 \times 0.4\text{ mm}^3$, triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1067(2)$, $b = 1108(2)$, $c = 3223(6)$ pm, $\alpha = 87.88(14)$, $\beta = 88.71(16)$, $\gamma = 61.96(13)^\circ$, $V = 3361(11) \cdot 10^6\text{ pm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.045\text{ Mg/m}^3$, 5246 symmetrie-unabhängige Reflexe, davon 4583 als beobachtet eingestuft [$F > 2\sigma(F)$], Meßbereich $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$, verfeinerte Parameter 734, $R = 0.091$, $R_w = 0.086$. — $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ (528.8): ber. C 59.05, N 10.29, H 5.29; gef. C 58.91, N 10.38, H 5.30.

$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{Si}t\text{Bu})_2]_2\text{Cu}_4$ (**3**) und $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{Si}t\text{Bu})_2]_2\text{Ag}_4$ (**4**): Zu einer Suspension von 2.7 mmol des entsprechenden Metallhalogenids (507 mg AgBr, 514 mg CuI) in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. unter Lichtausschluß das durch Deprotonierung von 500 mg (1.36 mmol) des Brenzcatecinliganden **1** in 10 ml Diethylether in situ hergestellte Dilithiumsalz **2** getropft und die Reaktionslösung 12 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Lithiumhalogenid-Niederschlags und Abkondensieren der Lösemittel kristallisiert das Reaktionsprodukt in Form farbloser, lichtempfindlicher Kristalle, die durch Umkristallisation aus Benzol gereinigt werden können; Ausb. (nach Umkristallisation) 410 mg (62%) **3**; 439 mg (56%) **4**.

3: Schmp. $248-250^\circ\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.29$ [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.66 [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.53 (s, 36H, *t*Bu), 6.9–6.7 (m, 8H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.9$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 8.1 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 38.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 54.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 120.4 (s, Aromaten-C), 121.9 (s, Aromaten-C), 147.1 (s, Aromaten-C). — $^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -327.7$ (s). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1.5$ (s). — $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4$ (987.5): ber. C 43.78, H 6.94, Cu 25.74, N 5.67; gef. C 44.50, H 6.84, Cu 25.68, N 5.41.

4: Schmp. $196-198^\circ\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.32$ [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.61 [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.47 (s, 36H, *t*Bu), 6.9–6.7 (m, 8H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.4$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 6.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 38.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 53.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 120.5 (s, Aromaten-C), 121.5 (s, Aromaten-C), 147.4 (s, Aromaten-C). — $^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = \text{kein Signal}$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.28$ [d, $^2J_{\text{I}^{109/107}\text{Ag}^{29}\text{Si}} = 4.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, d, $^2J_{\text{I}^{109/107}\text{Ag}^{29}\text{Si}} = 2.3$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]. — $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4$ (1164.8): ber. C 37.12, H 5.88, N 4.81; gef. C 37.34, H 5.86, N 4.77.

$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{Si}t\text{Bu})_2]_2\text{Cd}_2$ (**5**): Zu 247 mg (1.35 mmol) CdCl_2 in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. das durch Deprotonierung von 500 mg (1.35 mmol) **1** in 10 ml Diethylether in situ hergestellte Dilithiumsalz **2** getropft und die Reaktionslösung 12 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Lithiumhalogenid-Niederschlags und Abkondensieren des Lösemittels unter vermindertem Druck bleibt ein farbloser Rückstand zurück, aus dem nach ca. 24 h bei -20°C das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Eine Reinigung der farblosen Kristalle durch Umkristallisation aus Benzol ergibt 413 mg (64%) **5**, Schmp. $228-230^\circ\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.34$ [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.28 (s, 36H, *t*Bu), 6.6–6.8 (m, 8H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.5$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 38.2 [s, $^3J_{\text{I}^{111/113}\text{Cd}^{13}\text{C}} = 20.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 120.2 (s, Aromaten-C), 122.2 (s, Aromaten-C), 146.5 (s, Aromaten-C). — $^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -289.4$ (s). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.2$ (s). — $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4$ (958.1): ber. C 45.12, H 7.15, Cd 23.46, N 5.84; gef. C 47.45, H 7.34, Cd 23.59, N 4.94.

- ☆ Herrn Professor *Heinrich Nöth* zum 65. Geburtstag gewidmet.
- [1] M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1600.
- [2] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 315.
- [3] N. Engel, Dissertation, Universität des Saarlandes, **1992**.
- [4] T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 857.
- [5] H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 784.
- [6] A. J. Elias, H. W. Roesky, W. T. Robinson, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 495.
- [7] U. Wannagat, G. Schreiner, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1889.
- [8] H. Bürger, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1964**, *13*, 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 646.
- [9] E. Hartmann, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *583*, 31.
- [10] K. Tang, M. Aslam, E. Block, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1488.
- [11] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077.
- [12] D. Fenske, G. Baum, A. Zinn, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1273.
- [13] P. Miele, J. D. Foulon, N. Hovnanian, J. Durand, L. Cot, *J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 573.
- [14] E. C. Alyea, K. J. Fisher, T. Fjeldberg, *J. Mol. Struct.* **1985**, *127*, 325.
- [15] S. Müller-Becker, Dissertation, Universität des Saarlandes, **1991**.
- [16] G. W. Bushnell, S. R. Stobart, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 574.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen von **2–5** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57451, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] *SHELXTL PLUS*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., **1989**.
- [19] *SCHAKAL*, E. Keller, *Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, **1986/88**.

[156/93]